

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01F 1/00, 1/44, G01N 33/543, G11B 5/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41758 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00835 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1999 (09.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 06 167.6 14. Februar 1998 (14.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖNNEMANN, Hel- mut [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). BRIJOUX, Werner [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). BRINKMANN, Rainer [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). WAGENER, Michael [DE/DE]; Lesumer Heerstrasse 36, D-28717 Bremen (DE).		(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ANTICORROSIVE MAGNETIC NANOCOLLOIDS PROTECTED BY PRECIOUS METALS (54) Bezeichnung: EDELMETALL-GESCHÜTZTE, ANTIKORROSIVE MAGNETISCHE NANOKOLLOIDE (57) Abstract <p>The invention relates to new single- or multi-metallic magnetic colloid particles (for example, Fe, Co, Ni, Fe/Co) having a size of up to 20 nm, the surface of which is protected against corrosion by precious metals, such as Pd, Ag, Pt or Au. The invention also relates to a method for producing said materials. In isolated form or in solution said materials are used among other things as sealing media against dust and gas in magnetic fluid seals (liquid O ring), for lubricating and mounting rotating shafts (magnetic levitation bearing), for the magnetooptic storage of information as well as for the magnetic marking of cells and their separation in biological samples or for the local administration of medicines.</p> (57) Zusammenfassung <p>Neue ein- und mehrmetallische magnetische Kolloid-Partikel (z.B. Fe, Co, Ni, Fe/Co) der Größe bis zu 20 nm, deren Oberfläche mit Edelmetallen, z.B. Pd, Ag, Pt oder Au, vor Korrosion geschützt ist sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien. Diese Materialien dienen in isolierter Form oder in Lösung u.a. als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluidichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magnetooptischen Informationsspeicherung und ferner zur magnetischen Markierung von Zellen und deren Separation in biologischen Proben oder zur Lokapplikation von Medikamenten.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Edelmetall-geschützte, antikorrosive magnetische Nanokolloide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ein- und mehrmetallische, magnetische Kolloid-Partikel (z. B. Fe, Co, Ni, Fe/Co) der Größe bis zu 20nm, deren Oberfläche mit Edelmetallen z. B. Pd, Ag, Pt oder Au, vor Korrosion geschützt ist sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien.

Zur Herstellung ungeschützter, kolloidaler Magnetmetalle, insbesondere für Fe, Co, Ni, sind verschiedene Verfahren bekannt, z. B. Salzreduktion (G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, 1994, EP 423 627 DE 4443 705 und USP 5,620,584) thermische, fotochemische und sonochemische Zersetzung von Metall-Carbonylen und Nitrosylkomplexen (K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowlas in: W. Moser (Ed.), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials, Chapter 8, pag. 197*, Academic Press, 1996) sowie die Reduktion von Salzen bzw. die Zersetzung von Carbonylverbindungen in mizellaren Lösungen (O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* 275, 1997, 426). Die Langzeitstabilität solcher bisher vorgeschlagenen, kolloidalen Magnetmetalle gegen Luftsauerstoff ist jedoch unbefriedigend (siehe Vergleichsbeispiele: Tabelle 1, Nr. 2, 3 und 5, Abbildungen 1a, 2 und 4).

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung korrosionsstabiler, kolloidaler magnetischer Nanometalle der Größe bis 20nm durch Schützen der Partikeloberfläche gegen korrosiven Angriff mittels Edelmetallauflage.

Das japanische Patent JP 0727 2922 AZ beschreibt die Herstellung von antikorrosiven, harzgebundenen Fe-Magneten, die durch dreifache Beschichtung u. a. mit Edelmetallen geschützt sind. Dabei handelt es sich jedoch ausschließlich um beschichtete, magnetische Bulkmaterialien, die in der Nanotechnologie und für Magnetfluide nicht geeignet sind. Ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-geschützten, magnetischen Nanokolloidpartikeln bis

20nm ist nicht bekannt. Toshima et al. beschreiben die Darstellung von Pd-Pt-Bimetallkolloiden (1,5 - 5,5nm) mit kontrollierbarer Kern-Schale-Struktur (Y. Wang and N. Toshima, *J. Phys Chem. B*, 1997, 101, 5301). Schmid et al. beschreiben die Herstellung von goldumhüllten Pd-Partikel einer Größe von 20 - 56nm mit Schichtstruktur (G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and C. Grenthe, *Chem. Eur. J.* 1996, 1099). Die genannten Verfahren lassen jedoch sich auf die Kombination Magnetmetall (Fe, Co, Ni) und Edelmetallhülle nicht übertragen. J. Sinzig versuchte die Partikeloberfläche eines N(Octyl)₄-stabilisierten Co-Kolloids durch chemisches "Plating" mit elementarem Gold gegen Korrosion zu schützen (J. Sinzig, Proefschrift, S.74, Rijksuniversiteit te Leiden (NL) 1997). Dabei tritt an der Co-Oberfläche folgender Redoxvorgang auf: $12\text{Co}^{(0)} + 2 \text{AuCl}_3 \rightarrow \text{Co}_9\text{Au}_2 + 3 \text{CoCl}_2$. Auf diese Weise läßt sich die Oxidationsstabilität des Materials zwar verbessern, ist aber für die genannten Anwendungen noch unzureichend (siehe Vergleichsbeispiel: Beispiel Nr. 8, Tabelle 1 Nr. 6, Abbildungen 1b und 6).

Es wurde nun überraschend gefunden, daß korrosionsstabile, magnetische Nanokolloide erhältlich sind, indem man z. B. Fe-, Co-, Ni- oder legierte Fe/Co-Kolloide, nach Literatur-bekannten Verfahren (s. o.) hergestellt oder "in-situ" erzeugt, unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff in organischen Lösemitteln mit starken Reduktionsmitteln behandelt, z. B. Hydride der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 3 des Periodensystems der Elemente, komplexe Hydride derselben Elemente oder des Tetraalkylammoniums oder reduzierend wirkende metallorganische Verbindungen der Hauptgruppen 1 bis 4 des Periodensystems der Elemente, und zu dieser Mischung Edelmetallsalze, z. B. des Pd, Ag, Pt oder Au, vorzugsweise in Lösung, im Molverhältnis (Kolloid : Edelmetallsalz) >1:1 vorzugsweise 1:0,3 zugibt. Als Lösemittel können hierbei Aliphaten, Aromaten, Ether und als Reduktionsmittel z. B. die obengenannten Hydride und metallorganische Verbindungen im Molverhältnis (Reduktionsmittel : Kolloid) von mindestens 1:1, vorzugsweise >3:1 verwendet werden.

Die so erhaltenen Edelmetall-geschützten, antikorrosiven magnetischen Nanokolloide der Größe bis 20nm sind langzeitstabil, z. B. ist bei dem Au-geschützten Fe-Kolloid bis zum Abbruch der Messung nach 100 Stunden keine Abnahme der Magnetisierung J durch Korrosion festzustellen. Die Materialien können in isolierter Form oder in Lösung, ohne ihre Verwendung einschränken zu wollen, z. B. als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluidichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magnetooptischen Informationsspeicherung, z. B. in Compact- und Minidisks, und ferner, nach Aufbringung einer weiteren zellverträglichen Beschichtung, zur magnetischen Markierung von Zellen und deren magnetische Separation in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten eingesetzt werden. Die überlegene Korrosionsstabilität der neuen Materialien im Vergleich zu nicht geschützten, magnetischen Nanokolloiden gleicher Größe ist anhand der nachfolgenden Beispiele dargestellt (Beispiele 1 bis 7, Tabelle 2, Abbildungen 1a, 1b, 3 und 5).

Beispiel 1

1,3g (1,43mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) werden unter Schutzgas Argon in einem 500ml-Kolben in 50ml THF gelöst und mit einer Lösung von 2,61g (4,61mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ in 27ml THF versetzt. Hierzu tropft man unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur innerhalb 14h eine Lösung von 0,146g (0,48mmol) $AuCl_3$ in 185ml THF. Von evtl. ausgefallenen Reaktionsprodukten filtriert man über eine D4-Glasfritte ab und engt die resultierende Lösung ein. Nach 3h Trocknen im Vakuum (0,1Pa) bei 40°C erhält man 5,5g braunschwarzes, wachartiges, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 3, Abbildungen 1a und 3)

Zur Bestimmung der Magnetisierung wird 1g eines getrockneten Metallkolloides in 2ml Lösungsmittel (Toluol, THF) redispersiert und in einem offenen zylindrischen Glasgefäß mit einem Durchmesser von 2cm auf der Magnetwaage platziert. Bei der Verwendung eines NdFeB-Magneten mit einer hohen

Magnetfeldstärke von $B_R = 1.1T$ und einem geringen Abstand Magnet zu Metallkolloid von 5mm, kann davon ausgegangen werden, daß die Kolloidpartikel in der Flüssigkeit magnetisch gesättigt sind. Daher ist das zur Zeit t gemessene Gewichtsverhältnis $G_0/G(t)$ gleich dem Verhältnis der Magnetisierung zur Zeit t zur Anfangsmagnetisierung: $J(t)/J_0$.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,287g (3mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK3) in 100ml THF, 5,55g (9,8mmol) $(C_8H_{17})_4NBET_3H$ gelöst in 58ml THF, tropft 0,3g (1mmol) $AuCl_3$ gelöst in 377ml THF innerhalb 14h zu und erhält 13,5g braunschwarzes, viskoses, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 9, Abbildung 1a)

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,9g (1mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) in 40ml THF, versetzt mit 0,55g (1,5mmol) $Al(octyl)_3$ und tropft 0,1g (0,33mmol) $AuCl_3$ gelöst in 94ml THF innerhalb 16h zu und erhält 2,2g braunschwarzes, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 7)

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 2,9g (3,2mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) in 80ml THF, 6,0g (10,6mmol) $(C_8H_{17})_4NBET_3H$ gelöst in 32ml THF und tropft 0,37g (1,1mmol) $PtCl_4$ gelöst in 306ml THF innerhalb 16h zu. Man erhält 14,5g Pt-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 13)

Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,9g (1,1mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK4) in 40ml THF, 0,18g (1,7mmol) $LiBET_3H$ gelöst in 2ml THF und tropft 0,11g (0,36mmol) $AuCl_3$ gelöst in 112ml THF innerhalb 16h zu. Man erhält 1,3g Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 11)

Beispiel 6

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 3,1g (3mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK5) in 300ml THF, 5,43g (9,6mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 33ml THF, tropft 0,3g (1mmol) $AuCl_3$ gelöst in 500ml THF innerhalb 18h zu. Man erhält 13,5g dunkelbraunes, wachsartiges, Au-geschütztes Co-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 16, Abbildungen 1b und 5)

Beispiel 7

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,83g (5mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK7) in 300ml THF, 5,43g (9,6mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 33ml THF und tropft 0,3g (1 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 300ml THF innerhalb 16h zu. Man erhält 7,2g schwarzbraunes, viskoses, Au-geschütztes Co-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 17)

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel Gold-Plating von Co-Kolloid)

Man löst 6,5g (6mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK6) unter Schutzgas Argon in einem 500ml-Kolben in 250ml Toluol und versetzt bei Raumtemperatur mit 0,3g (1mmol) festem $AuCl_3$. Innerhalb von 16h löst sich das $AuCl_3$ auf, und es bildet sich eine braunschwarze Lösung mit geringen Mengen eines feinverteilten, grauschwarzen Niederschlages. Man trennt hiervon über eine D4-Glasfritte ab und erhält nach Einengen und 3h Trocknen in Vakuum (0,1Pa) bei 30°C 6,8g schwarzes, festes Co-Au-Kolloid. (Abbildungen 1b und 6)

Tabelle 1: Eingesetzte Magnetmetallkolloide

Nr.	Metallkolloid		mittlere Partikelgröße [nm]	Kennung
	Metall	Stabilisator		
1	Fe	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCI	2-3	MK1
2	Fe	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	3-4	MK2
3	Fe	N-Lauroylsarkosin Na-Salz	5-6	MK3
4	Fe	2-(Dimethyldodecylammonio)acetat <i>Rewoteric AM DML,</i>	-	MK4
5	Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCI	2-3	MK5
6	Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	2-3	MK6
7	Co	<i>Korantin SH</i> (BASF)	7-11	MK7
8	Ni	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCI	2-3	MK8
9	Fe ₂ Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	2-3	MK9

Tabelle 2: Synthese von Edelmetall-geschützten, magnetischen Nanokolloiden

Nr.	Metallkolloid		Reduktionsmittel		Edelmetallsalz		Zeit		Produkt
	Metall	Kennung	mmol	THF ml	Formel	THF ml	mmol	THF ml	
1	Fe	MK1	3	173	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	48	9,6	1	12,8
2	Fe	MK2	1	50	(C ₆ H ₁₃) ₄ NBEt ₃ H	16	3,2	0,33	3,5
3	Fe	MK2	1,43	50	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	27	4,61	0,48	5,5
4	Fe	MK2	1	50	(C ₁₂ H ₂₅) ₄ NBEt ₃ H	16	3,2	0,33	4,5
5	Fe	MK2	2,9	100*	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	24	9,3	1	12,7
6	Fe	MK2	2,9	100	LiBEt ₃ H	22*	4,4	1	8,8
7	Fe	MK2	1	40	Al(octyl) ₃	-	1,5	0,33	2,2
8	Fe	MK2	1	40	Al(octyl) ₃	-	1,5	Au[(octyl) ₄ N] ₃ Br ₃ Cl ₃	2,4
9	Fe	MK3	3	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	58	9,8	1	5,8
10	Fe	MK3	1,64	57,5	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	17	5,62	0,55	3,1
11	Fe	MK4	1,1	40	LiBEt ₃ H	2	1,7	0,36	1,3

* Lösemittel Toluol

Tabelle 2: Fortsetzung

Nr.	Metallkolloid		Reduktionsmittel		Edelmetallsalz		Zeit		Produkt
	Metall	Kennung	mmol	THF ml	Formel	mmol	THF ml	[h]	
12	Fe	MK2	3,1	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	29		
13	Fe	MK2	3,2	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	10,6	32		
14	Fe	MK2	2,9	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	29		
15	Fe	MK2	2,9	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,3	24		
16	Co	MK5	3	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	33		
17	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	33		
18	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	19,2	66		
19	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	28,8	99		
20	Ni	MK9	2,76	97	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	8,83	26,7		
21	Fe ₂ Co	MK10	3,2	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	10,6	27,8		
					Pd(CH ₃ COO ⁻) ₂	1	278	16	12,2
					PtCl ₄	1,1	306	16	14,5
					Ag-Neodecanoat	1	278	16	13,2
					Ag-Neodecanoat	1	323*	18	12,9
					AuCl ₃	1	500	18	13,5
					AuCl ₃	1	300	16	7,2
					AuCl ₃	2	600	16	12,6
					AuCl ₃	3	900	16	18,0
					AuCl ₃	0,92	340	16	12,2
					AuCl ₃	1,1	300	16	12,1

* Lösemittel Toluol

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-geschützten, antikorrosiven Metall- und Legierungskolloiden, dadurch gekennzeichnet, daß zuvor oder in-situ hergestellte magnetische Nanokolloide in Lösung mit starken Reduktionsmitteln behandelt und die resultierenden Mischungen mit Edelmetallsalzen versetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als zuvor oder in-situ hergestellte, magnetische Nanokolloide Fe-, Co-, Ni- oder Fe/Co-Kolloide eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als starke Reduktionsmittel Hydride der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 3 des Periodensystems der Elemente oder komplexe Hydride derselben Elemente oder des Tetraalkylammoniums eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als starke Reduktionsmittel reduzierend wirkende metallorganische Verbindungen der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 4 des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden.
5. Magnetische Nanokolloide mit einer Partikelgröße von kleiner 20nm, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Partikel mit einer Edelmetallhülle versehen sind und ausweislich ihres Magnetogramms sowie ihrer UV/Vis-Spektren länger als 3 Stunden gegen Korrosion stabil sind.
6. Magnetische Nanokolloide nach Anspruch 5, wobei als Edelmetall Au und als magnetische Partikel Fe eingesetzt werden und die länger als 100 Stunden gegen Korrosion stabil sind.

7. Magnetische ~~Nanokolloide~~ nach Anspruch 5, wobei als Edelmetall Au und als magnetische Partikel Co eingesetzt werden und die länger als 20 Stunden gegen Korrosion stabil sind.
8. Verwendung der magnetischen
Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 als magnetische Flüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitig niedrigem Füllgehalt in einer Magnetfluidichtung.
9. Verwendung der magnetischen
Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 durch Aufbringung einer weiteren, zellverträglichen Beschichtung als magnetische Zellmarkierung.
10. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 zur magnetischen Zellseparation.
11. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 zur magnetooptischen Informationsspeicherung.

1/6

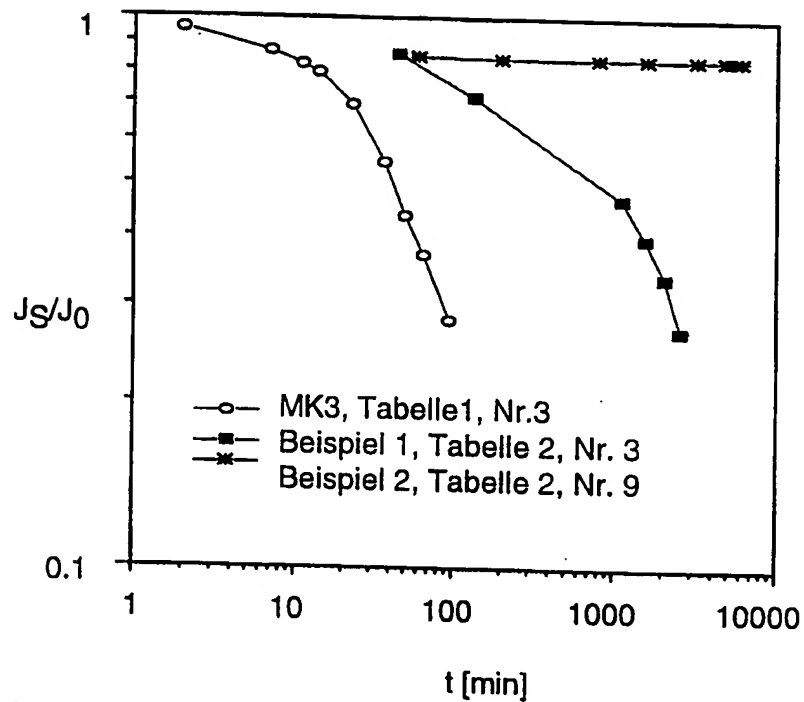


Fig 1a
Korrosionsbeständigkeit von Fe-Kolloiden mit und ohne Au-Schutz

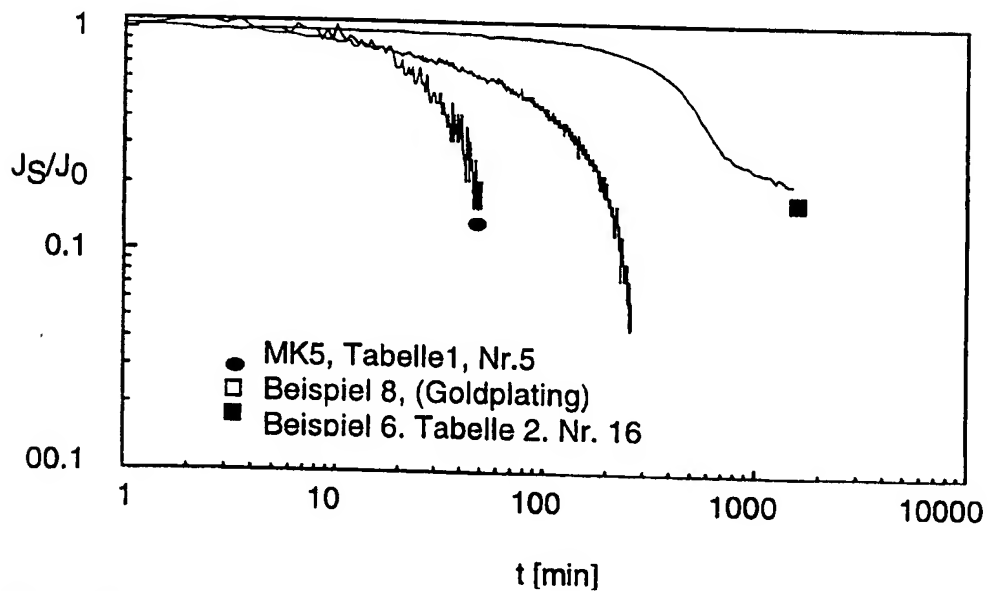


Fig 1b
Korrosionsbeständigkeit von Co-Kolloiden mit und ohne Au-Schutz

UV-VIS-Spektren von Kolloid-Lösungen in THF, Schichtdicke: 1mm
Kolloid unter Inertgas Kolloid unter Luft

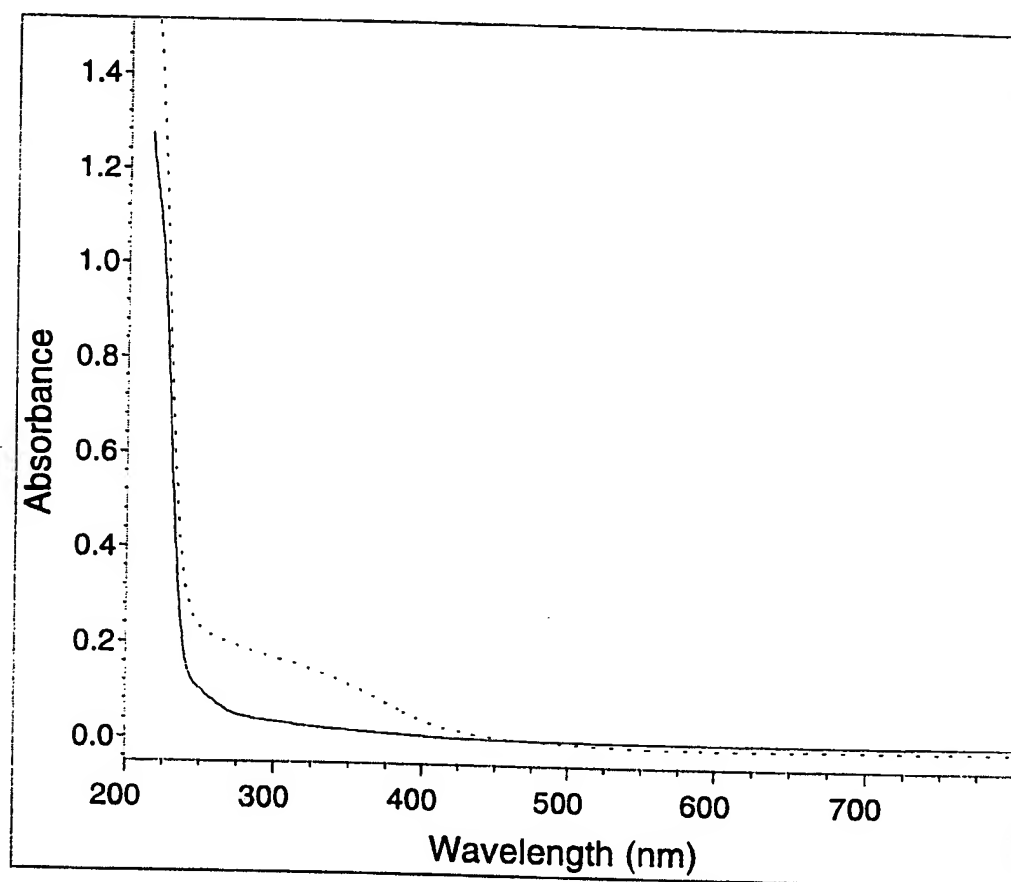


Fig 2: Eingesetztes Magnetmetallkolloid MK2, Tabelle 1, Nr. 2

3/6

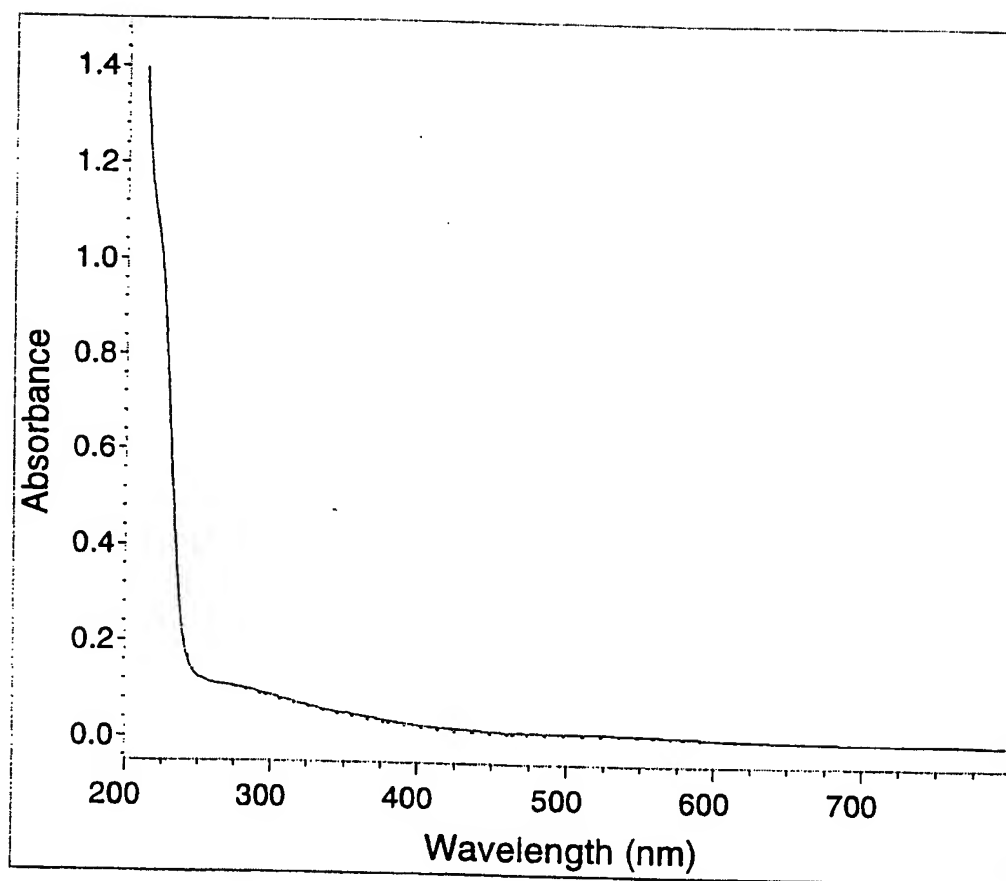


Fig 3: Edelmetall-geschütztes Magnetmetallkolloid, Beispiel 1, Tabelle 2, Nr. 3

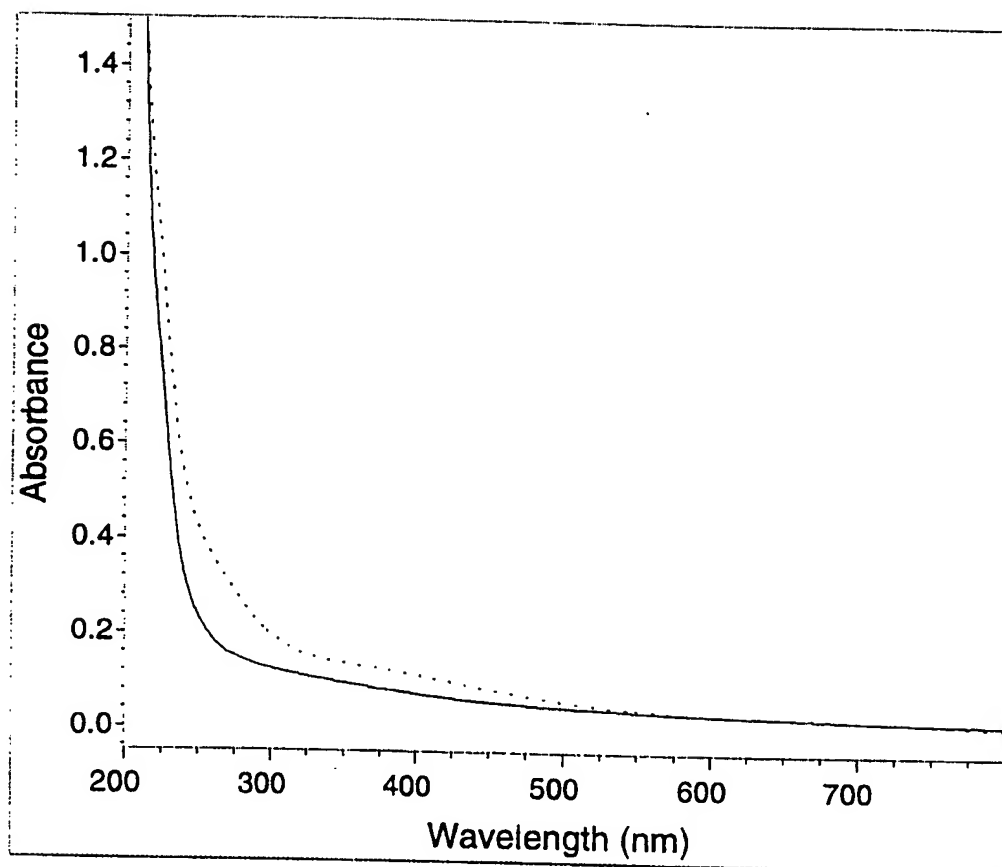


Fig 4: Eingesetztes Magnetmetallkolloid MK5, Tabelle 1, Nr. 5

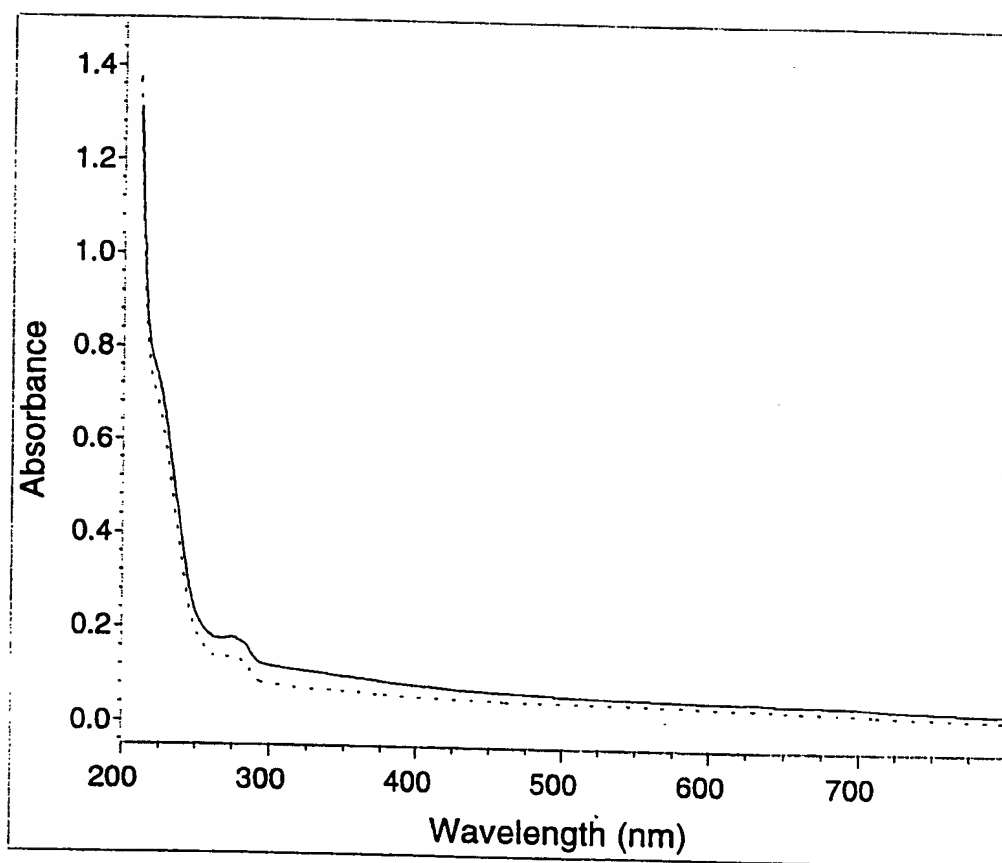


Fig 5: Edelmetall-geschütztes Magnetmetallkolloid, Beispiel 6, Tabelle 2, Nr. 16

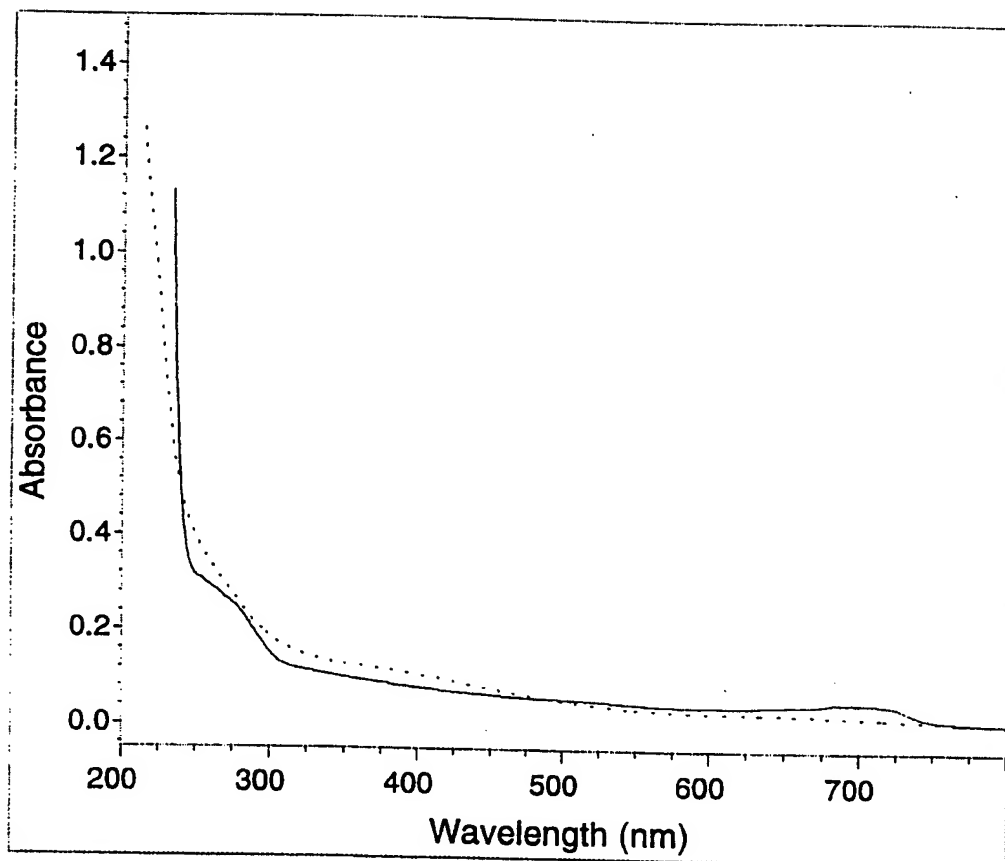


Fig 6: Vergleichsbeispiel Gold-Plating von Co-Kolloid Beispiel 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01F1/00 H01F1/44 G01N33/543 G11B5/712

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01F G01N G11B B03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RIVAS J ET AL: "STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF CO PARTICLES COATED WITH AG" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 76, no. 10, PART 02, 15 November 1994, pages 6564-6566, XP000508785	1-3
X A	see page 6564	5 6,11
Y	EP 0 423 627 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24 April 1991 cited in the application	1-3
A	see claims 1,2,6; examples 3,6	4
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 1999

Date of mailing of the international search report

20/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00835

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 111 (E-246), 24 May 1984 & JP 59 027505 A (HITACHI MAXELL KK), 14 February 1984 see abstract	5,6
A	----- WO 90 15423 A (OMNI QUEST CORP) 13 December 1990 see claims 1-3 -----	5,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00835

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0423627	A	24-04-1991	DE 3934351 A	18-04-1991
			AT 121330 T	15-05-1995
			CA 2027257 A	15-04-1991
			DE 59008929 D	24-05-1995
			DK 423627 T	04-09-1995
			ES 2070970 T	16-06-1995
			IE 67173 B	06-03-1996
			JP 3134106 A	07-06-1991
			US 5580492 A	03-12-1996
			US 5308377 A	03-05-1994
<hr/>				
WO 9015423	A	13-12-1990	EP 0520988 A	07-01-1993
			JP 5500732 T	12-02-1993
<hr/>				

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01F1/00 H01F1/44 G01N33/543 G11B5/712

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01F G01N G11B B03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	RIVAS J ET AL: "STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF CO PARTICLES COATED WITH AG" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 76, Nr. 10, PART 02, 15. November 1994, Seiten 6564-6566, XP000508785	1-3
X		
A	siehe Seite 6564	5 6, 11
Y	EP 0 423 627 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 24. April 1991 in der Anmeldung erwähnt	1-3
A	siehe Ansprüche 1,2,6; Beispiele 3,6	4
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decanniere, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 111 (E-246), 24. Mai 1984 & JP 59 027505 A (HITACHI MAXELL KK), 14. Februar 1984 siehe Zusammenfassung ----	5,6
A	WO 90 15423 A (OMNI QUEST CORP) 13. Dezember 1990 siehe Ansprüche 1-3 -----	5,8

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0423627 A	24-04-1991	DE 3934351 A	18-04-1991
		AT 121330 T	15-05-1995
		CA 2027257 A	15-04-1991
		DE 59008929 D	24-05-1995
		DK 423627 T	04-09-1995
		ES 2070970 T	16-06-1995
		IE 67173 B	06-03-1996
		JP 3134106 A	07-06-1991
		US 5580492 A	03-12-1996
		US 5308377 A	03-05-1994
WO 9015423 A	13-12-1990	EP 0520988 A	07-01-1993
		JP 5500732 T	12-02-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.